

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-130717

(43)Date of publication of application : 13.05.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 04-306215

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 20.10.1992

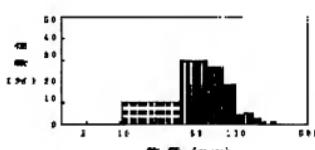
(72)Inventor : KOJIMA SEIJI  
ABE TSUGIO  
MARUKAWA YUJI

## (54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an excellent electrostatic image developer uniform in the attached and dispersed state of fine inorganic particles on the surface of colored particles, excellent in electrostatic chargeability characteristics, and not causing any problem on image defect, such as fog, and stains, etc., in a copying machine.

**CONSTITUTION:** This electrostatic image developer is composed of a carrier and a toner composed of the colored particles composed of at least a colorant and a binder resin, and fine hydrophobic inorganic particles attached to the colored particles, and these fine hydrophobic inorganic particles are constituted by having a number average particle diameter of 50-90nm and a fraction having particle diameters of  $\leq 30$ nm and a fraction having  $\geq 120$ nm particle diameters each in the amount of  $\leq 20$  number %.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3207271

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-130717

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 G 9/08

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08 3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-306215

(22)出願日 平成4年(1992)10月20日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 小島 晴治

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 阿部 次男

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 丸川 雄二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

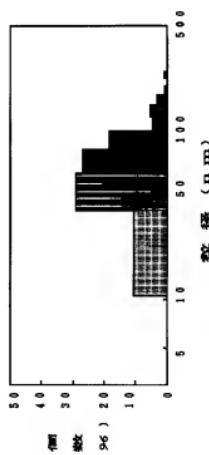
(74)代理人 弁理士 大井 正彦

(54)【発明の名称】 静電像現像剤

## (57)【要約】

【目的】 着色粒子表面における無機微粒子の付着分散状態が均一で、帶電特性に優れ、カブリ等の画像不良や機内汚染等の問題を発生させない優れた静電像現像剤を提供することにある。

【構成】 本発明の静電像現像剤は、少なくとも着色剤と結着樹脂からなる着色粒子の表面に疎水性無機微粒子が付着してなるトナーと、キャリアとからなる静電像現像剤において、前記着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の個数平均粒径が50～90nmであり、かつ、当該疎水性無機微粒子のうち、30nm以下の粒径を有する微粒子の割合および120nm以上の粒径を有する微粒子の割合が、それぞれ20個数%以下であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも着色剤と結着樹脂からなる着色粒子の表面に疎水性無機微粒子が付着してなるトナーと、キャリアとからなる静電像現像剤において、前記着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の個数平均粒径が5.0～9.0nmであり、かつ、当該疎水性無機微粒子のうち、3.0nm以下の粒径を有する微粒子の割合および12.0nm以上の粒径を有する微粒子の割合が、それぞれ20個数%以下であることを特徴とする静電像現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に適用される静電像現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば電子写真法等に適用される静電像現像剤は、トナーと、キャリアとにより構成され、静電像現像剤を構成するトナーにおいては、トナーの流動性の向上や帯電特性の安定化を図る等の目的から、トナーを構成する着色粒子に、シリカ微粒子等の無機微粒子を外部から添加混合（以下、適宜「外添混合」といいます。）し、着色粒子の表面に無機微粒子を付着させることができている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】外添剤として用いられる無機微粒子は、トナーの帶電特性や流動性に影響を与えるものであり、特に、無機微粒子自体が帶電に大きく寄与することから、当該無機微粒子がトナーの帶電性に与える影響は極めて大きい。

【0004】従って、如何なる性状の無機微粒子がどのような状態で着色粒子の表面に付着分散されているかについて考慮することは、現像剤としての帶電特性の安定化や流動性の向上を図る上で重要なことである。すなわち、①着色粒子の表面に付着している無機微粒子が、帶電特性の安定化や流動性の向上に寄与せず、あるいはこれらを阻害する性状のものである場合、②無機微粒子の付着分散状態が不均一である場合においては、現像剤としての帶電特性等が却って損なわれ、画像むら、じみ、カブリ等の画像不良を招き、また、現像剤の環境安定性が劣るものとなって、画像形成時の環境によっては安定した画像を形成することができず、更に、トナー飛散等により機内汚染を発生せざることがある。

【0005】本発明は以上のような事情に基いてなされたものであって、その目的は、着色粒子表面における無機微粒子の付着分散状態が均一で、帶電特性に優れ、カブリ等の画像不良や機内汚染等の問題を発生させない優れた静電像現像剤を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、疎水性無

機微粒子を外添剤として用いる静電像現像剤において、着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の粒径について着目し、当該疎水性無機微粒子の個数粒径分布を特定の範囲に制御することにより、上記の目的が達成できることを見出し、斯かる知見に基いて本発明を完成了。

【00007】すなわち、本発明の静電像現像剤は、少なくとも着色剤と結着樹脂からなる着色粒子の表面に疎水性無機微粒子が付着してなるトナーと、キャリアとからなる静電像現像剤において、前記着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の個数平均粒径が5.0～9.0nmであり、かつ、当該疎水性無機微粒子のうち、3.0nm以下の粒径を有する微粒子の割合および12.0nm以上の粒径を有する微粒子の割合が、それぞれ20個数%以下であることを特徴とする。

## 【0008】

【作用】本発明の静電像現像剤は、着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の個数粒径分布が特定の範囲に制御されている。すなわち、当該疎水性無機微粒子は、帯電特性の安定化および流動性の向上に寄与するものとして好適な個数平均粒径を有するものであるとともに、キャリアとの摩擦帶電を阻害する小径の微粒子の含有割合、および、トナーの流動性を低下させ、着色粒子から離脱しやすい大径の微粒子の含有割合が、それぞれ一定以下に抑制されている。このように、①着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子が好適な性状（粒径）を有するものであって、しかも、②疎水性無機微粒子の粒径分布がシャープなものであるために当該疎水性無機微粒子の付着分散状態が均一となる。従つて、本発明の静電像現像剤は、帯電特性に優れ、カブリ等の画像不良や機内汚染等の問題を発生させない。

【0009】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の静電像現像剤はトナーとキャリアとにより構成され、当該トナーは、着色粒子に疎水性無機微粒子が外添混合されて、着色粒子の表面に疎水性無機微粒子が付着してなるものである。

【0010】<疎水性無機微粒子>本発明を構成する疎水性無機微粒子は、着色粒子に外添混合されて、当該着色粒子の表面に付着されている。

【0011】疎水性無機微粒子の材料としては、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、酸化ジルコニア、酸化クロム、酸化セリウム、酸化タンクスチン、酸化アンチモン、酸化銅、酸化スズ、酸化アルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム等の酸化物、炭化ケイ素、炭化タングステン、炭化ホウ素、炭化チタン等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物等を挙げることができる。これらの中でも、トナーの流動性、帯電安定性の観点から、シリカ微粒子が好ましい。

【0012】斯かる疎水性無機微粒子の疎水化度は4.0以上であることが好ましい。ここで、「疎水化度」とは、別名メタノールウェッタビリティー値(MW値)ともいい、無機微粒子の表面の疎水性を表す尺度として一般に用いられているものと/orする。無機微粒子として疎水性シリカ微粒子を用いる場合において、疎水化度の測定方法は次のようにして行う。先ず、疎水性シリカ微粒子0.2gを250ccのフラスコに入れ、これに水50ccを添加する。次いで、マグネチックスターラーで上記水中における疎水性シリカ微粒子を攪拌しながら、ビューレットからメタノールを滴下する。疎水性シリカ微粒子の全量がメタノールによって潤滑し、水とメタノールの混合系に良分散したと目視によって判断した時点でメタノールの滴下を止め、この時点における水とメタノールの混合相中におけるメタノールの重量割合を百分率で表し、この数値を疎水化度とする。

【0013】無機微粒子を疎水化処理するために用いられる処理剤としては、例えばメチルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のアルキルクロロシラン類、ジメチルジメトキシシラン、オクチルメトキシシラン等のアルキルメトキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、オルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0014】また、着色粒子に外添される疎水性無機微粒子は、BET表面積が $5.0 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0015】本発明においては、着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の個数粒径分布が特定の範囲に制御されている点に特徴を有するものである。具体的には、

① 当該疎水性無機微粒子の個数平均粒径が $5.0 \sim 9.0\text{nm}$ 、

②  $3.0\text{nm}$ 以下の粒径を有する微粒子の割合が20個数%以下、

③  $1.20\text{nm}$ 以上の粒径を有する微粒子の割合が20個数%以下である。

【0016】疎水性無機微粒子の個数平均粒径が $5.0\text{nm}$ 未満である場合または $3.0\text{nm}$ 以下の粒径を有する微粒子の割合が20個数%を超える場合には、小径の微粒子が着色粒子表面の凹凸に埋没し、あるいは経時に着色粒子内部に埋没しやすくなる。このような疎水性無機微粒子の埋没により、疎水性無機微粒子による帶電特性や流動性の向上効果が減殺されて、カブリ、トナー飛散による機内汚染、現像剤の耐久性低下を発生させる。

【0017】一方、疎水性無機微粒子の個数平均粒径が $9.0\text{nm}$ を超える場合または $1.20\text{nm}$ 以上の粒径を有する微粒子の割合が20個数%を超える場合には、大径の微粒子によりトナー流動性的低下を招き、また、着色粒子表面からの疎水性無機微粒子の遊離等に起因する帶

電性的低下、カブリ、トナー飛散による機内汚染、コロナ帯電ワイヤーの汚染等を発生させ、また、現像剤としての耐久性も低下する。

【0018】なお、本発明において、着色粒子の表面に付着している疎水性無機微粒子の粒径分布は以下のようにして測定された値をいうものとする。先ず、疎水性無機微粒子を着色粒子に外添混合してトナーを製造し、得られたトナーの表面状態を走査型電子顕微鏡にて観察し、30000倍の倍率で写真撮影する。次いで、画像解析装置を用い、撮影した写真について疎水性無機微粒子と着色粒子を2値化処理した後、ランダムに選んだ疎水性無機微粒子約100個についての円相当径より個数粒径分布を求める。このように、粒径分布の測定に供される疎水性無機微粒子は、一次粒子であるか二次粒子であるかを問わず、単位粒子として挙動する粒子である限り1個の粒子として取扱うものとする。また、本発明において「個数平均粒径」とは、個数分布による累積が50%に達したときの粒径をいうものとし、一般的に個数中位径といわれているものである。

【0019】着色粒子に対する疎水性無機微粒子の添加割合は、トナー全体の $0.01 \sim 5.0$ 重量%が好ましく、特に、 $0.05 \sim 2.0$ 重量%が好ましい。このような添加割合であれば、添加効果が十分に発揮されると共に、疎水性無機微粒子の遊離に起因する問題も発生しない。

【0020】<着色粒子>本発明の静電像現像剤を構成する着色粒子は、結着樹脂と、着色剤と、必要に応じて用いられる内添剤とからなるものである。

【0021】着色粒子の平均粒径は、通常 $2 \sim 30\mu\text{m}$ であり、好ましくは $3 \sim 20\mu\text{m}$ である。なお、トナーの平均粒径とは、測定装置としてコールターカウンター「TA-II型」(コールター社製)を用い、 $1.00\mu\text{m}$ のアバチャード、 $5.0000$ 個の着色粒子について、 $2 \sim 40\mu\text{m}$ の粒子の粒径分布を体積基準で測定し求めた体積平均粒径をいうものとする。

【0022】着色粒子を構成する結着樹脂は、特に限定されるものではなく、従来公知の樹脂を用いることができる。具体的には、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、エボキシ系樹脂等を挙げることができる。

【0023】着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガル等を用いることができる。

【0024】必要に応じて用いられる内添剤としては、例えばワックス等の定着改良剤を挙げることができる。

【0025】着色粒子の製造方法の一例を示せば、結着

樹脂と、着色剤と、その他必要に応じて用いられる内添剤とを混合し、溶融混練し、冷却後、粉碎し、分級して、所望の平均粒径の着色粒子を得る。

【0026】<外添混合方法> 球水性無機微粒子を着色粒子に外添混合する方法としては、混合媒体の使用が可能であり、容器回転型でかつ比較的の高速回転が可能な混合機、例えば振動ミル、ターピュラーミキサー等を用いる方法を挙げることができる。

【0027】外添混合の場合に用いる混合媒体としては、その形状が実質的に球形であるものが好ましい。実質的に球形の混合媒体を用いことにより、混合媒体の動きがスムーズとなり、また、着色粒子または球水性無機微粒子との接触位置による圧縮作用、摩擦作用、剪断力作用の異なりが少なく、着色粒子または球水性無機微粒子が混合媒体により均一な作用を受けることとなる。この結果、ミクロ的に均一な混合が容易に達成され、しかも、着色粒子表面に付着した球水性無機微粒子の粒径分布を上述した特定の範囲に制御することができる。ここで、「実質的に球形である」とは、球形または球形に近い橢円形であることをいう。具体的には、混合媒体の短径aと長径bの平均の比  $a/b$  が0.8以上であることが好ましく、特に0.9以上であることが好ましい。

【0028】また、混合媒体の平均体積粒径は長径と短径の平均であり、0.1～1.0mmが好ましく、特に0.5～5mmが好ましい。このような大きさの混合媒体を用いることにより、着色粒子と球水性無機微粒子との混合分散状態をより均一にすることができる。混合媒体の平均体積粒径は、顕微鏡により写真をとり、これから1000個の粒子の長径と短径を測定して平均値を求め、さらにこの長径と短径の算術平均をとることにより測定されたものである。混合媒体の比重は、1.0～8.0が好ましく、特に2.0～4.0が好ましい。このような比重の混合媒体を用いることにより、対流混合および混合媒体同士の衝突による圧縮作用や剪断作用に適した混合媒体の移動が得られる。混合媒体の材質は、その比重と、混合される着色粒子および球水性無機微粒子とのコントライン性(汚染性)を考慮して適宜選択される。具体的には、ガラス、アルミニウム、ジルコニア、スチール等から選択される。

【0029】外添混合処理においては、着色粒子および球水性無機微粒子と混合媒体を充填した混合容器に例えれば回転重錠式によって発生する振動力を与え、混合媒体の移動による対流混合、混合媒体同士の衝突による圧縮作用や剪断作用を利用した混合、混合媒体と容器壁との衝突による摩擦作用を利用した混合等によってミクロ的に均一な混合を行なうことができる。

【0030】図1は、外添混合処理に好適に用いられる振動ミルの概略構造を示す説明図である。同図において、1は円筒容器(振動ミル本体)、2はモーター、3はスプリング、4は偏心振動源である。円筒容器1内に

は、混合媒体5と、着色粒子(図示省略)と、球水性無機微粒子(図示省略)とが一定の割合で仕込まれている。この振動ミルでは、偏心振動源4によって振動させ、円筒容器1内の混合媒体5と着色粒子および球水性無機微粒子に比較的小さい衝撃作用を行わせて混合処理を進めるものである。混合媒体5は円筒容器1の全体で運動しつつ衝突を繰返すので、着色粒子および球水性無機微粒子がミクロ的に均一に分散されるようになる。

【0031】図2は、円筒容器1内での混合媒体5の動きをその軸方向から見た説明図である。振動ミルの作用により、混合媒体5は、円筒容器1内で個々に圧縮作用、摩擦作用、剪断作用を同時にしながら、モータの回転方向とは逆方向に円筒容器1内を回転する。図3は、円筒容器1内の着色粒子または球水性無機微粒子が混合媒体5により受けける作用を示す説明図であり、

(a) は圧縮作用、(b) は摩擦作用、(c) は剪断作用を示している。なお、6は着色粒子または球水性無機微粒子、7は円筒容器の内壁を示し、矢印は力の作用する方向を示す。着色粒子および球水性無機微粒子は、円筒容器1内で上記のような圧縮作用、摩擦作用、剪断作用を受けることにより、着色粒子の表面に対する球水性無機微粒子の分散状態が十分に均一化されていく。

【0032】振動ミルによる外添混合処理の際には、混合媒体5の粒径、比重、材質、充填率、円筒容器1の振幅、円運動の回転数、着色粒子および球水性無機微粒子の供給量等は、所望の混合状態に合わせて適宜設定される。

【0033】例えば混合媒体5の充填率は、見かけ容積で5～95%が好ましく、特に10～50%が好ましい。円筒容器1の振幅、すなわち円筒容器1の振動中に特定点が描く円軌跡の直径は、±0.2～50mmが好ましく、特に±0.5～15mmが好ましい。円筒容器1の偏心運動の回転数は、500～2000rpmが好ましく、特に750～1250rpmが好ましい。円筒容器1の内径は、通常5～50cm、好ましくは10～30cmである。

【0034】振動ミルの市販品としては、例えば「バイプロミル」(安川商事社製)が挙げられる。この装置は、混合媒体を充填した容器に円運動を加え、この容器内へ着色粒子および球水性無機微粒子を投入して外添混合処理するものである。

【0035】<キャリア>本発明の静電像現像剤は、トナーとキャリアとににより構成される。斯かるキャリアとしては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを用いることができる。キャリアの平均粒径としては、通常30～500μmであり、好ましくは40～200μmである。キャリアを構成する材料としては、例えば鉄、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、ガラスビーズ、粒状シリコン等公知の種々のものが用いられる。また、これらの粒子の表面をフッ素系樹脂、アクリ

ル系樹脂、シリコン系樹脂などの被覆剤で被覆してなる樹脂被覆キャリアであつてもよい。

### 【0036】

【実施例】以下、さらに具体的な実施例について説明す\*

スチレンー acrylic 系共重合体樹脂

カーボンブラック「ブラックパールL」

ポリプロピレンワックス「ビスコール660P」(三洋化成工業社製)

100部

10部

5部

以上の材料を加熱混練し、冷却後、粉碎し、分級して、体積平均粒径が  $8 \mu\text{m}$  の着色粒子Aを得た。この着色粒子500gと、正電性疎水性シリカ微粒子(BET比10表面積:  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ )、アモニウム官能性オルガノポリシロキサンにより疎水化処理を行った)5gとを円筒容器(図1に示した振動ミルを構成する円筒容器1、内容積3リットル)に入れ、さらに、平均体積粒径が2mm、見かけ比重が1.5であるガラスピースよりなる混合媒体を、その充填率が20%となるよう900g添加した。次いで、振動ミルを駆動して外添混合処理を行った。その後、処理品を捕集してトナー1を得た。なお、振動ミルにおいては、振幅を±6mm、偏心円運動の回転数を750rpm、処理時間を5分間に設定した。以上のようにして得られたトナー1と、平均粒径が $8 \mu\text{m}$  のフェライト粒子にフッ素系樹脂を被覆した樹脂被覆キャリアとを、トナー濃度が4.0重量%となる割合で混合して本発明の現像剤1を製造した。

【0038】【実施例2】ガラスピースよりなる混合媒体の添加量を450g(充填率10%)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてトナー2を得、更に実施例1と同様にして樹脂被覆キャリアとの混合を行って本発明の現像剤2を製造した。

【0039】【実施例3】ガラスピースよりなる混合媒体の添加量を1800g(充填率40%)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてトナー3を得、更に実施例1と同様にして樹脂被覆キャリアとの混合を行って本発明の現像剤3を製造した。

【0040】【比較例1】着色粒子A30kgと、実施例1で用いた正電性疎水性シリカ微粒子300gとを、「ナウターミキサーNX1」(ホソカワミクロン社製)に入れ、30分間混合してトナー4を得、更に実施例1と同様にして樹脂被覆キャリアとの混合を行って比較用の現像剤4を製造した。

【0041】【比較例2】着色粒子A2kgと、実施例1で用いた正電性疎水性シリカ微粒子20gとを、ヘンシェルミキサー「FM-10B」(三井三池社製)に入れ、回転数3900rpmで5分間混合してトナー5を得、更に実施例1と同様にして樹脂被覆キャリアとの混合を行って比較用の現像剤5を製造した。

【0042】(1) 着色粒子表面に付着している疎水性シリカ微粒子の個数粒径分布の測定

上記のようにして得られたトナー1～5の各々について、着色粒子表面における疎水性シリカ微粒子の付着状

\*るが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を表す。

### 【0037】【実施例1】

態を、走査型電子顕微鏡による30000倍の倍率で5視野写真撮影を行った。次いで、画像解析装置を用い、撮影された写真について、疎水性シリカ微粒子と着色粒子を2価化処理した後、ランダムに選んだ疎水性シリカ微粒子約100個についての円相当径より個数粒径分布を測定した。個数粒径分布の測定に供される疎水性シリカ微粒子は、一次粒子であるか二次粒子であるかを問わず、単位粒子として挙動しうる粒子である限り1個の粒子として取扱った。測定された個数粒径分布から、個数平均粒径D<sub>50</sub>、30nm以下の粒径を有する微粒子の割合(個数%)および120nm以上の粒径を有する微粒子の割合(個数%)を求めた。なお、「個数平均粒径D<sub>50</sub>」は、個数分布による累積が50%に達したときの粒径であり、一般的に個数中位径といわれているものである。結果を表1に示し、また、トナー1における疎水性シリカ微粒子の個数粒径分布を図4に示す。

### 【0043】(2) 帯電速度(振とうテスト)

上記のようにして得られたトナー1～5の各々と、樹脂被覆キャリアとを振とう機により振とうし、各トナーとキャリアとを摩擦帯電させた。振とうを開始してから20分間経過するまでは2分毎に、20分間経過後は5分毎にサンプリングして、トナーの帯電量をプローブ法を適用して測定し、「振とう時間」と「トナーの帯電量」との関係を求めた。各トナーにおける帯電量の最大値(最大帯電量)および最大帯電量に到達するまでの振とう時間(最大値到達時間)を表1に示す。

### 【0044】(3) 画像形成テスト

上記実施例および比較例で得られた現像剤1～5の各々について、電子写真複写機「U-BIX-3035」を使用して、温度20℃、相対湿度50%の条件下で5万回にわたり連続してコピー画像を形成するテストを行い、以下の項目について評価した。結果を表1に示す。

#### ① 画像濃度

反射濃度測定機「サクラ濃度計 PDA-65」(コニカ社製)を使用して、初期および5万回コピー時における反射濃度を測定した。

#### ② カブリ

初期および5万回コピー時において、「サクラ濃度計 PDA-65」(コニカ社製)を使用して、原稿濃度が0.0の白地部分の複写画像の相対濃度を測定して判定した。なお、白地反射濃度を0.0とした。評価は、相対濃度が0.01未満を「○」、0.01以上を「×」とした。

### ③機内汚染

5万回コピー後において、電子写真複写機内を目視により観察し、トナー飛散による汚染がほとんど認められず良好である場合を「○」、トナー飛散による汚染が若干認められるが実用レベルにあるものを「△」、トナー飛散による汚染が多く認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

[0045]

[卷1]

被験者	被験者分布		(被験者テスト)		画像形成テスト			
	平均粒径 直径 (nm)	30 nm 以下 (個数%)	120 nm 以上 (個数%)	被験量 常量 (μL/g)	被験量 過大量 (ml)	初期 回数	5万回 後	初期 回数
実施例1 (現像剤1)	6.8	9	1.3	27.5	1.0	1.30	1.25	0
実施例2 (現像剤2)	8.5	7	1.8	27.2	1.0	1.32	1.26	0
実施例3 (現像剤3)	5.4	1.6	5	27.0	1.2	1.28	1.24	0
比較例1 (現像剤4)	1.13	7	4.4	22.4	6.0	1.00	0.70	x
比較例2 (現像剤5)	4.0	3.4	1	21.7	3.0	1.10	0.80	x

【0046】表1に示す結果から以下のことが理解される。

(1) 淀水性シリカ微粒子の外添混合処理を、混合媒体の存在下で行って得られた現像剤1～3においては、着色粒子表面に付着している淀水性シリカ微粒子の個数粒径分布が本発明の範囲内に制御されている。これに対して、現像剤4は、混合媒体を用いず、かつ攪拌速度の小さい条件下外添混合処理が行われたため、個数平均粒径 $D_{n}$ が113nmと大きく、かつ120nm以上の大径粒子の占める割合が大きい。また、現像剤5は、混合媒体を用いず、攪拌速度の大きい条件下外添混合処理が行われたものであるが、個数平均粒径 $D_{n}$ が40nmと小さく、かつ30nm以下の小径粒子の占める割合が大きい。

(2) トナー1~3は、最大帶電量が大きく、かつ、最大値到達時間が短い。従って、帶電立ち上がりを含め、帶電特性に優れていることが理解される。これに対してトナー4~5は帶電特性に劣るものである。

(3) 現像剤1～3を用いることにより、画像濃度が高くてカブリを発生させない良好な複写画像を形成することができ、更に機内汚染の問題も発生させない。これに対して、現像剤4～5を用いた場合には、画像濃度が低く、また、カブリや機内汚染などが発生し、長期にわたって良好な複写画像を形成することができない。

[0047]

【発明の効果】本発明の静電像現像剤は、着色粒子表面に付着している疎水性無機微粒子の個数粒径分布が特定の範囲に制御されているので、帯電特性に優れ、カブリ等の画像不良や機内汚染等の問題を発生させない、ま

30 た、環境安定性の点からも優れたものである。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】外添混合処理に好適に用いられる振動ミルの概略構造を示す説明図である。

【図2】円筒容器内での混合媒体の動きを示す説明図である。

【図3】円筒容器内において着色粒子または疎水性無機微粒子が混合媒体により受ける作用を示す説明図である。

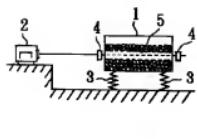
【図4】実施例1で得られたトナーにおける個数粒径分布

40 布を示すグラフである。

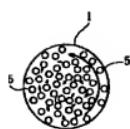
## 【付考の説明】

- |   |         |   |                     |
|---|---------|---|---------------------|
| 1 | 円筒容器    | 2 | モーター                |
| 3 | スプリング   | 4 | 偏心振動源               |
| 5 | 混合媒体    | 6 | 着色粒子また<br>は疎水性無機微粒子 |
| 7 | 円筒容器の内壁 |   |                     |

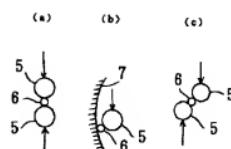
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

